

Prior Art 1

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-92800

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月23日

D 21 H 3/38
// C 08 F 220/04
220/34
220/56
220/60
C 08 L 33/26

1 0 1
MLU
MMR
MNC
MNH
L J V

7633-4L
8620-4J
8620-4J
8620-4J
8620-4J
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 紙力増強剤

⑯ 特 願 昭61-236266

⑰ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発 明 者 小 川 正 富 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 村 田 満 広 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

⑳ 発 明 者 成 嶋 真 弓 千葉県市原市八幡海岸通17-2 デイック・ハーキュレス株式会社研究所内

㉑ 出 願 人 デイック・ハーキュレス株式会社 東京都中央区日本橋3丁目7番20号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

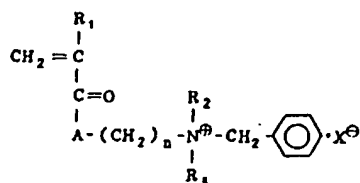
明 細 書

1. 発明の名称

紙力増強剤

2. 特許請求の範囲

1. (a) 一般式(1)



(式中 R_1 は H または CH_3 、 R_2 及び R_3 は各々炭素原子数 1~2 のアルキル基、A は炭素原子または NH、n は 2、3、または 4 の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす) で表わされる単量体、0.5~10 モル %、

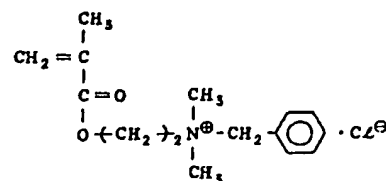
(b) α,β -不飽和モノカルボン酸および/または α,β -不飽和ジカルボン酸単量体あるいはそれらの塩類、0.2~5 モル %、

(c) アクリルアミドおよび/またはメタク

リルアミド単量体、85~99.3 モル %、

を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

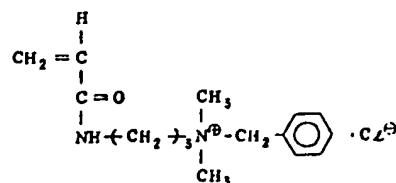
2. 前記(a)単量体が次式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第

1 項記載の紙力増強剤。

3. 前記(a)単量体が次式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第

1 項記載の紙力増強剤。

4. 前記(b) α, β -不飽和ジカルボン酸単量体がイタコン酸および/またはその塩類であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の紙力増強剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙力増強剤に関する。

さらに詳細には、例えば海水のような多量の電解質物質が共存する抄紙系において紙力増強効果が優れる紙力増強剤に関する。

〔従来の技術〕

近年紙の原料である森林資源の供給が不足し、その代替として古紙の使用比率が高まっている。古紙の使用比率の高まりに起因する紙力の低下を補うため種々の紙力増強剤が使用されている。

とりわけ乾燥紙力を増加させる乾燥紙力増強剤としてはポリアクリルアミド系のポリマーが広く用いられている。

しかし、パルプ原料の古紙中に含まれる各種電

解質物質の抄紙用水への溶解および製紙プロセスのクローズド化に伴い前記電解質物質が蓄積することにより、抄紙用水中に多量の電解質物質が存在する場合、あるいは海水のような多量の電解質物質を含んだ工業用水、河川水を抄紙用水に用いなければならない場合、前記ポリアクリルアミド系のポリマーの効果が発現しにくく、十分なる紙力増強効果を發揮できないという問題があった。

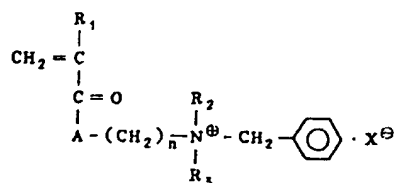
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の解決課題は、紙および板紙の抄紙において多量の電解質物質の存在する場合でも優れた紙力増強効果を呈する紙力増強剤を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は前記問題点の解決手段として、

(a) 一般式〔1〕



(式中 R_1 は H または CH_3 、 R_2 及び R_3 は各々炭素原子数 1～2 のアルキル基、A は酸基原子または NH、n は 2、3、または 4 の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表わす) で表わされる単量体、0.5～1.0 モル %、

(b) α, β -不飽和モノカルボン酸および/または α, β -不飽和ジカルボン酸単量体あるいはそれらの塩類、0.2～5 モル %、

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド単量体、8.5～99.3 モル %、

を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤を提供する。

カチオン性の(a)単量体としてはジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の塩化ベンジル[※]による4級化物が挙げられる。とりわけジメチルアミノエチルメタクリレートあるいはジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化ベンジルによる4級化物が好ましい。

アニオン性の(b)単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、などの α, β -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、などの α, β -不飽和ジカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられるがとりわけイタコン酸およびその塩類が最も優れた効果を有している。勿論、これらを組合せて併用しても良い。

また前記三成分以外にジメチルアミノエチルメタクリレート等のカチオン性単量体をカチオン性

単量体である(a)単量体と併用して用いる事あるいは重合体の水溶性を害しない程度の量のステレン、アクリロニトリル、アクリル酸エチル等の疎水性単量体を共重合成分として用いる事も本発明を妨げるものではない。本発明の紙力増強剤は従来公知の重合反応によって合成する事ができる。即ち、所定量の前記(a)、(b)、(c)単量体を仕込んだ水溶液にイソプロピルアルコール、アリルアルコール、アリルスルホン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムの如き公知慣用の連鎖移動剤を適宜使用し、単量体濃度5〜30重量%、重合開始pH3〜6にて過硫酸アンモニウム過硫酸ナトリウム過硫酸カリウム等のラジカル重合開始剤、あるいはこれらの過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの如き還元剤とを組合せたレドックス系重合開始剤を加えて不活性ガス下温度35〜95℃で1〜10時間加温攪拌することにより得られる。

本発明の共重合体は、15重量%溶液において、300〜100,000 cpa (25℃、ブルック・フィールド粘度)の粘度を有するものがよく、特に800〜

30,000 cpa が好ましい。

300 cpa 以下という極度に低粘度(低分子量)の場合は紙力増強効果が劣り、また100,000 cpa 以上の極度に高粘度(高分子量)の場合は過度の凝集を起して地合を乱すため紙力低下等の悪影響を及ぼす。

カチオン性の(a)単量体の量は0.5〜10モル%が好ましい。これが0.5モル%以下ではパルプへの定着力が不十分であり、また10モル%以上ではカルバモイル基を供する(メタ)アクリルアミド量が減少するだけでなく多量の疎水基が存在するため水素結合を阻害するので却って紙力を低下させることになる。

アニオン性の(b)単量体の α, β -不飽和カルボン酸は、カチオン部位あるいは抄紙薬品として多用されている硫酸アルミニウムに由来するアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を供する。 α, β -不飽和カルボン酸は0.2〜5モル%が好ましく0.2モル%以下ではイオン結合を形成するには不十分であり、5モル%以上ではパ

ルプ、特に微細繊維状のパルプを分散させ歩留り等に悪影響を及ぼす傾向が見られ好ましくない。

また(b)単量体としては α, β -不飽和モノカルボン酸より α, β -不飽和ジカルボン酸が好ましく、さらに α, β -不飽和ジカルボン酸の中ではイタコン酸が最も好ましい。

本発明の紙力増強剤はパルプの水溶性分散液のパルプ乾燥量に対して、0.05〜4重量%添加して使用される。この紙力増強剤が抄紙工程で添加使用される場所は、パルプが水に良く分散している状態である所であればいずれでも良い。抄造時に公知のサイズ剤、紙力増強剤、pH水性向上剤等を併用することは何らさしつかえない。

〔作用〕

本発明の紙力増強剤は多量の電解質物質、塩類が存在する系においても優れた紙力増強効果を示す。

紙力増強剤が十分な紙力増強効果を発現する重要な因子としてパルプへの定着力、紙力増強剤中のカチオン部位とアニオン部位間のイオン結合力抄紙系中のアルミニウムイオンと結合する紙力増強剤中のアニオン部位との結合力および紙力増強作用を発揮する水素結合形成能力に関係するカルバモイル基の構成量が挙げられる。

パルプへの定着は、負に帯電しているパルプと高分子電解質物質である紙力増強剤のカチオン部位との静電的イオン結合によるものと言われている。多量の電解質物質の入った系では共存する多量のイオンのため十分にパルプへの定着が起らず、その結果として紙力増強効果が発揮しえないが、本発明の紙力増強剤はカチオン部位を構成する(a)単量体中に疎水的なベンジル基を含み、このベンジル基部分がパルプの疎水部へ吸着し易くなるこ

とが紙力増強剤のパルプへの定着向上に貢献していると考えられる。

また(b)単量体の α, β -不飽和カルボン酸はアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を提供する。(b)単量体においては α, β -不飽和モノカルボン酸よりも α, β -不飽和ジカルボン酸が優れているが、これは当該共重合体分子間におけるカチオン性官能基とのイオン結合あるいは硫酸バンド(硫酸アルミニウム)に由来するアルミニウムイオンとのイオン結合が一層強固であり、また当該共重合体に導入すべきアニオン性単量体の量をモノカルボン酸に比して多官能性である分だけ低減させることが可能であり、その結果紙力の向上、増強に貢献すると思われるアクリルアミド部分が増大するためと考えられる。

【 实 施 例 】

以下に本発明の紙力増強剤の実施例および応用例を示すが、本発明は決してこの実施例のみに限定されるものではない。以下において多とあるのは特に断りのない限りすべて重量多である。

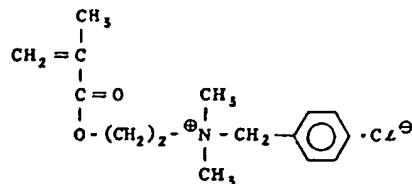
移動剤の量は適宜変えて行った。

実施例で得られた共重合体の物性を第 1 表に示す。

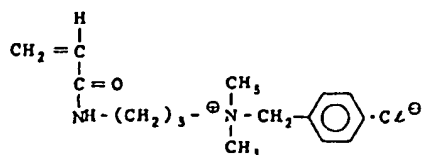
第 1 表および第 2 表における各単量体 $a_1, a_2, b_1, b_2, c, c', d, d', d_*$ は次の通りである。

 β -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジル

アンモニウムクロライド

 d, \dots 3-アクリルアミドプロピルジメチルペンシル

アンモニウムクロライド



< 实施例 1 >

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を付した1ℓ四つ口フラスコに脱イオン水663.1g, 50%アクリルアミド水溶液243.2g, β -メタクリロイルオキシエチルジメチル、ベンジルアンモニウムクロライドの80%水溶液19.16g, イタコン酸4.68g, 2%次亜リン酸ナトリウム水溶液12.95gを仕込み次いで15%水酸化ナトリウム水溶液にてpH4.0に調整した後、窒素ガス導入下60℃に昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液4.11gを加え重合反応を開始した。その後75℃に3時間保温して重合反応を完了させた。

かくして得られた重合体は不揮発分 15.5%, 25°C プルック・フィールド粘度 7200 cP, pH 4.3 の透明な水溶液であった。これを共重合体 A とする。

< 实施例 2 ~ 8 >

第1表記載の構成単量体成分の配合にて、実施例1と同様な重合反応を行ない共重合体水溶液B~Iを得た。なお同程度の粘度を得るために選別

b, ... イ タ コ ン 紙

b, ... マレイン ②

b₃ ... アクリル ②

⑤ アクリルアミド

c₂ … メタクリルアミド

d₁ … ジメチルアミノエチルメタクリレート

$d_2 \cdots$ 上記 d_1 の $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$ による 4 級化物

(β -メタクリロイルオキシエチルトリメチル
アンモニウムクロライド)

d₃ … ジメチルアミノ プロピル アクリルアミド

第 1 表

共重合体 No	構成単量体組成 (モル%)				物 性	
	(a)単量体	(b)単量体	(c)単量体	(a),(b),(c) 以外の単量体	不揮発分 %	粘度 25℃ (cp)
A	a ₁ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	—	15.5	7200
B	a ₁ 1	b ₁ 2	c ₁ 97	—	15.1	8600
C	a ₁ 5	b ₁ 2	c ₁ 93	—	15.3	7200
D	a ₁ 10	b ₁ 2	c ₁ 88	—	15.3	9100
E	a ₁ 3	b ₁ 1	c ₁ 76 C ₂ 20	—	15.1	7000
F	a ₁ 3	b ₁ 4	c ₁ 83 C ₂ 10	—	15.5	7400
G	a ₁ 3	b ₂ 2	c ₁ 95	—	15.3	7200
H	a ₂ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	—	15.6	7400
I	a ₁ 3	b ₃ 4	c ₁ 93	—	15.1	7400
J	a ₁ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₁ 1	15.2	7600
K	a ₂ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₃ 1	15.4	7200

第 2 表

共重合体 No	構成単量体組成 (モル%)				物 性	
	(a)単量体	(b)単量体	(c)単量体	(a),(b),(c) 以外の単量体	不揮発分 %	粘度 25℃ (cp)
a	—	b ₁ 2	c ₁ 98	—	15.2	6800
b	a ₁ 20	b ₁ 2	c ₁ 78	—	15.2	7200
c	a ₁ 3	—	c ₁ 97	—	15.0	8400
d	a ₁ 3	b ₁ 8	c ₁ 79 C ₂ 10	—	15.8	7800
e	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₁ 3	15.0	7200
f	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₂ 3	15.2	7500
g	—	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₃ 3	15.4	7600

< 比較例 1 ~ 8 >

第 2 表記載の構成単量体成分の配合に従い、実施例 1 と同様の重合反応を行ない、共重合体水溶液 a ~ g を得た。この場合も、連鎖移動剤の量は適宜変えて行った。

比較例で得られた共重合体の物性を第 2 表に示す。

< 応用例 1 >

多量の電解質物質を含む抄紙系において、本発明の紙力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために抄紙用水として水道水/海水 = 8/2 (電導度 8200 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 、硬度 1300 ppm) を使用し、カナディアン・スタンダード・フリーネス (以下 CSF と略記する) 399 ml の段々古紙の 2.5% 水性分散液に硫酸バンドを 2.0% (対パルプ乾燥重量基準、以下同様) 加えた後、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ 1.0% 加えた。このパルプスラリーを 0.33% に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて、抄紙し (抄紙時 5.0)、次いでドラム・ドライヤーにて 110℃、1.5 分間乾燥させ、坪量 $82 \pm 2 \text{ g}/\text{m}^2$ の手抄き紙 (I) および坪量 $165 \pm 3 \text{ g}/\text{m}^2$ の手抄き紙 (II) を得た。得られた手抄き紙は 20℃、相対湿度 65% の条件下で 24 時間調湿した後、手抄き紙 (I) については「比強度 (g)」を、手抄き紙 (II) については「比圧縮強度」および「平面圧縮強度」を測定した。結果を第 3

表に示す。なお各応用例における物性の測定は下記の方法に準じて行った。

比破裂強さ… JIS P-8112

比圧縮強さ… JIS P-8126

比平面圧縮強さ… Japan. Tappl 紙パルプ試験方法

第29-78「段ボール用中芯の平面
圧縮強さ試験方法」において、段
造り後相対湿度65%温度20℃
の恒温恒湿室にて24時間調整し
た後測定を行った。

裂 断 長… JIS P-8113

第 3 表

共通合体底		比破裂強さ	比圧縮強さ	比平面圧縮強さ
本発明	A	3.97	22.9	17.1
	B	3.85	22.1	16.8
	C	3.88	22.9	16.9
	D	3.84	22.1	17.0
	E	3.71	22.8	16.8
	F	4.01	23.9	16.8
	G	3.75	22.4	16.9
	H	3.85	22.6	17.1
	I	3.60	21.1	16.2
	J	3.83	22.5	16.9
K	3.80	22.2	17.0	
比較例	a	3.44	18.8	15.5
	b	3.56	18.9	15.8
	c	3.31	20.9	15.9
	d	3.59	21.2	15.7
	e	3.43	20.3	14.5
	f	3.41	19.9	15.8
	g	3.48	20.2	15.5
無添加		2.92	18.3	13.4

第3表から本発明の紙力増強剤が多量に電解質物質を含む系において優れた紙力増強効果を示す事が明らかである。

<応用例2>

抄紙工程のクロード化が進行し多量の電解質物質を含む系における本発明の紙力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために抄紙用水として各種の塩(注1)を含む含塩水道水を調整してこれを使用し、CSF383mlの段ボール古紙を用いて応用例1と同様の方法により紙を抄紙し、その測定を行った。結果を第4表に示す。同表より、塩が多く蓄積した抄紙系においても、本発明の紙力増強剤が優れた紙力増強効果を示す事が明らかである。

注1) 含塩水道水

水道水10ℓ中に以下の塩を含む。

Na_2SO_4	6.8g
CaCl_2	5.0g
MgCl_2	1.7g
K_2SO_4	0.6g

電導度 1900 $\mu\text{V}/\text{cm}$, 硬度 630 ppm

第 4 表

共重合体系		比破裂強さ	比圧縮強さ	比平面圧縮強さ
本 発 明	A	3.77	23.3	16.6
	B	3.70	23.9	16.5
	C	3.74	23.9	16.3
	D	3.72	23.2	16.4
	E	3.65	22.8	16.9
	F	3.70	22.7	16.5
	G	3.69	22.7	16.4
	H	3.75	23.1	16.7
	I	3.48	22.5	16.0
	J	3.72	23.1	16.2
	K	3.73	23.5	16.4
比 較 例	a	3.20	21.9	14.8
	b	2.93	21.5	14.9
	c	3.25	21.6	15.4
	d	3.12	21.8	15.3
	e	3.43	22.4	15.8
	f	3.38	22.3	15.7
	g	3.41	22.0	15.5
無添加		2.49	18.0	12.4

<応用例3>

流送未晒クラフトパルプを用いた抄紙系における本発明の紙力増強剤がどのような効果を示すかを明らかにするためにCSF 532 mlの流送未晒クラフトパルプの2.5%水性分散液(スラリーpH 10.5、電導度820 $\mu\text{V}/\text{cm}$)に硫酸バンドを0.3%、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.4%加えた。このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し(抄紙時pH 8.0)次いでドラムドライヤーにて110℃、1.5分間乾燥させ、坪量75 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙(Ⅰ)および坪量150 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙(Ⅱ)を得た。

得られた手抄き紙は、20℃、相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後、手抄き紙(Ⅰ)については「裂断長」、手抄き紙(Ⅱ)については「比圧縮強さ」を測定した。結果を第5表に示す。同表よりリグニンソーダ等を多量に含んでいる流送未晒クラフトパルプにおいても本発明の紙力増強剤は優れた紙力増強効果を示すことが明らかである。

第 5 表

共重合体名		裂断長 (km)	比圧縮強さ
本 発 明	A	8.23	23.7
	B	8.14	23.2
	C	8.25	24.1
	D	8.11	24.2
	E	8.22	23.4
	F	8.06	24.4
	G	8.10	23.2
	H	8.15	23.7
	I	8.02	23.1
	J	8.18	23.9
	K	8.22	24.0
比 較 例	a	7.99	23.0
	b	8.02	22.7
	c	7.97	22.4
	d	8.00	22.8
	e	7.99	22.6
	f	7.98	22.5
	g	7.96	22.7
無添加		7.93	22.0

<応用例4>

石膏ボード原紙における本発明の紙力増強剤がどのような効果を示すかを明らかにするために、石膏ボード原紙製造会社より入手したパルプ(注2)を用いてその2.5%水性分散液にケン化ロジンサイズ(ディック・ハーキュレス(株)製PFP)を1.0%、硫酸バンドを2.5%加え、次いで実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.3%加えた。

このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し、抄紙時pH 5.5)次いでドラムドライヤーにて110℃、1.5分間乾燥させ、坪量160 \pm 2 g/m^2 の手抄き紙を得た。得られた手抄き紙は20℃、相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後「裂断長」、「比圧縮強さ」を測定した。結果を第6表に示す。

同表より石膏ボード原紙においても、本発明の紙力増強剤は優れた紙力増強効果を示すことが明らかである。

注2) パルプは新聞古紙と雑誌古紙(CSF 160 ml)、が混合されておりこのパルプスラリーの性状分析値は次の通りである。

pH	6.6
電導度	770 $\mu\text{V}/\text{cm}$
全硬度	430 ppm
全酸度	25 ppm
全アルカリ度	290 ppm
硫酸イオン	510 ppm
塩素イオン	27 ppm
ナトリウムイオン	64 ppm
カルシウムイオン	130 ppm
カリウムイオン	22 ppm

第 6 表

共重合体名		裂断長 (km)	比較裂断長さ
本 発 明	A	2.90	1.58
	B	2.92	1.52
	C	2.96	1.61
	D	2.85	1.55
	E	2.82	1.57
	F	2.87	1.65
	G	2.84	1.55
	H	2.89	1.57
	I	2.80	1.54
	J	2.86	1.57
	K	2.90	1.58
比 較 例	a	2.55	1.39
	b	2.60	1.42
	c	2.65	1.43
	d	2.68	1.45
	e	2.72	1.48
	f	2.68	1.46
	g	2.69	1.47
無添加		2.47	1.23

< 応用例 5 >

抄紙工程をクローム化した実際の系における本発明の低力増強剤がどのような効果を呈するかを明らかにするために、クローム化の進んだ都市近郊の板紙製造会社より入手したパルプ(注3)を用いてその2.5%水性分散液に硫酸バンド1.0%を加え、次いで、実施例および比較例で得られた各々の共重合体をそれぞれ0.4%加えた。このパルプスラリーを0.33%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄き装置にて抄紙し(抄紙時 pH 4.5)、次いでドラムドライヤーにて、110℃、1.5分間乾燥させ坪量 $80 \pm 2 \text{ g/m}^2$ の手抄き紙(I)および坪量 $160 \pm 2 \text{ g/m}^2$ の手抄き紙(II)を得た。得られた手抄き紙は20℃相対湿度65%の条件下で24時間調湿した後、手抄き紙(I)については「比較裂断長さ」、手抄き紙(II)については「比圧縮強さ」を測定した。結果を第7表に示す。

同表より製紙会社で使用されている溶解質物質を多量に含んでいるパルプを用いても、本発明低力増強剤が優れた低力増強効果を示す事は明らか

である。

注3) パルプは段ボール古紙(CSF 416 ml)であり、このパルプスラリーの性状分析値は次の通りである。

pH	4.4
電導度	3340 $\mu\text{V/cm}$
全硬度	1250 ppm
全酸度	555 ppm
全アルカリ度	0 ppm
硫酸イオン	440 ppm
塩素イオン	38 ppm
ナトリウムイオン	42 ppm
カルシウムイオン	68 ppm

第 7 表

共重合体名		比較裂断長さ	比圧縮強さ
本 発 明	A	2.66	18.8
	B	2.60	18.5
	C	2.65	19.0
	D	2.63	18.4
	E	2.65	18.9
	F	2.68	19.2
	G	2.62	18.5
	H	2.65	18.8
	I	2.60	18.3
	J	2.67	18.7
	K	2.64	18.5
比 較 例	a	2.40	15.5
	b	2.44	16.0
	c	2.50	17.2
	d	2.52	17.4
	e	2.53	17.9
	f	2.50	17.5
	g	2.52	17.6
無添加		2.37	14.7

特開昭63-92800(9)

手続補正出(自発)

昭和61年12月7日

〔発明の効果〕

本発明の紙力増強剤は、多量の塩解質物質が含まれている抄紙系において優れた紙力増強効果を与えることができる。

特許庁長官 黒田 明雄 殿

代理人 弁理士 高橋 勝利

1 事件の表示

昭和61年特許願第236266号

2 発明の名称

紙力増強剤

3 補正をする者

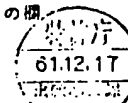
事件との関係 特許出願人
〒103 東京都中央区日本橋3丁目7番20号
ディック・ハーキュレス株式会社
代表者 川井 一行

4 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号
大日本インキ化学工業株式会社内
電話 東京(03)272-4511(大代表)
(8876) 弁理士 高橋 勝利

5 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6 補正の内容

(1) 明細書第12頁5行の

「メタクリロイルオキシエチルジメチル、ベン
ジル」を
「メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジ
ル」に補正する。

(2) 明細書第18頁5行、第21頁21行、

第23頁6行、第26頁6行および第29頁
6行の
「 $\mu V/cm$ 」を
「 $\mu V/cm$ 」に補正する。

(3) 明細書第26頁6行および第29頁6行の

「電導板」を
「電導膜」に補正する。

以上

特開昭63-92800

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第5区分
【発行日】平成6年(1994)9月20日

【公開番号】特開昭63-92800
【公開日】昭和63年(1988)4月23日
【年通号数】公開特許公報63-928
【出願番号】特願昭61-236266
【国際特許分類第5版】

D21H 17/37
// C08F 220/06 MLV 7242-4J
220/36 MMR 7242-4J
220/56 MNC 7242-4J
220/60 MNH 7242-4J
C08L 33/26 LJV 7921-4J

【F I】

D21H 3/38 101 7199-3B

手続補正書(自発)

平成6年3月7日

特許庁長官 藤 生 波 殿

1. 事件の表示
昭和61年特許願第236266号

2. 発明の名称
紙力増強剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋3丁目7番20号

日本ビー・エム・シー株式会社

代表者 川 井 一 行

4. 代理人 中105

東京都港区西新橋2丁目13番16号多田ビル

(0111) 井理士 佐 野 忠

電話番号 東京(3501)2872

(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

「明細書の特許請求の範囲の図」

「明細書の発明の詳細な説明の図」

8. 補正の内容

(1) 明細書第1頁第4行ないし第3頁第5行の「2. 特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第3頁第8行ないし第11頁第15行に、

「本発明は・・・られる。」とあるを、

「本発明は、多量の電解質物質が共存する抄紙系において紙力増強効果が得られる紙力増強剤に関する。

(従来の技術)

近年、紙の原料である森林資源が不足し、その代替として古紙の使用比率が高まっている。このような古紙を製紙原料に用いると、各種電解質物質が抄紙用水に溶解し、その抄紙用水が製紙プロセスのクローズド化に伴って循環使用されることによりその電解質物質が次第に蓄積され、抄紙用水に多量の電解質物質が含まれることがある。

また、湧水や多量の電解質物質を含んだ河川水、工業用水を抄紙用水に用いなければならない場合がある。

(発明が解決しようとする課題)

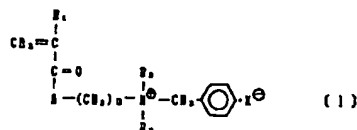
しかしながら、このような多量の電解質物質を含んだ水を用いて抄紙するときに、乾漉能力を増加させる乾漉紙力増強剤の有効成分として一般に広く用いられているポリアクリルアミド系ポリマーを含有する紙力増強剤を用いた場合、十分な紙力増強効果が得られないという問題があった。

本発明の目的は、多量の電解質物質を含む水を用いた抄紙系においても優れた紙力増強効果を発揮する紙力増強剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、

(a) 下記一般式(1)で表される単量体0.5～10モル%



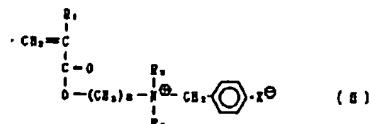
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 X は酸素原子または SE 、 a は2、3または4の整数、 X^\ominus はアニオン性対イオンを表す。)

(b) α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびこれらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体 0.2~5モル%

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド 85~99.3モル%

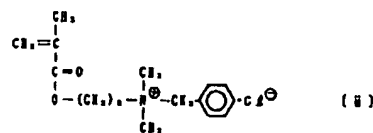
を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする低力増強剤を提供するものである。

また、上記(a)の一般式(1)の単量体が下記一般式(II)である場合の低力増強剤を提供する。この際、下記化学式(II)であることが好ましい。

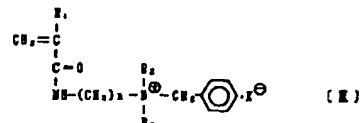


(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 a は2、3または4の整数、 X^\ominus はアニオン性対イオン

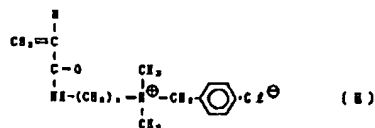
を表す。)



また、上記(a)の一般式(1)の単量体が下記一般式(III)である場合の低力増強剤を提供する。この際、下記化学式(III)であることが好ましい。



(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1~2のアルキル基、 a は2、3または4の整数、 X^\ominus はアニオン性対イオンを表す。)



また、上記の場合において、上記(b)の α 、 β -不飽和ジカルボン酸がイタコン酸であることが好ましい。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明の低力増強剤は、上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とするものである。

上記(a)の上記一般式(1)で表される単量体はカチオン性の単量体であるが、上記一般式(II)のエステル系と上記一般式(III)のアミド系に分けられる。

上記一般式(II)に属する具体的物質としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等の塩化ベンジルによる4価化合物が挙げられる。これらの内でも、上記化学式(II)で表されるジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化ベンジルによる4価化合物が好ましい。

また、上記(II)に属する具体的物質としては、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の塩化ベンジルによる4価化合物が挙げられる。これらの内でも上記化学式(II)のジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化ベンジルによる4価化合物が好ましい。

上記(b)の化合物はアニオン性の単量体であり、これにはアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、これらの内でもイタコン酸およびその塩類が最も優れた効果を有している。勿論、これらは組合わせて併用してもよい。これらから、結局、アニオン性の単量体として、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸およびこ

れらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体がいられるとい

って良い。

上記(a)、(b)のほかは上記(c)のアクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドが共重合成分として用いられるが、これら三成分以外に、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のカチオン性単量体を上記(a)成分と併用して用いても良く、また、これらのほかを得ようとする水溶性共重合体の水溶性を害しない程度の量のステレン、アクリロニトリル、アクリル酸エチル等の疎水性単量体を共重合成分に用いても良い。

上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を製造するには、これら単量体および必要に応じて上記した他の単量体を仕込んだ水溶液にイソプロピルアルコール、アシルアルコール、アシルスルホン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウムの如き公知慣用の連鎖移動剤を適宜使用し、単量体濃度5~30重量%、重合開始pH 3~6にて過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等のラジカル重合開始剤、あるいはこれらの過硫酸類と過硫酸水素ナトリウムの如き還元剤とを組合わせたレドックス系開始剤を加えて不活性ガス存在下に35~95℃で1~10時間加熱攪拌することにより製造する。

このようにして得られる水溶性共重合体は、15重量%程度において、300~100,000 cps (25℃、ブルック・フィールド粘度)の粘度を有するものが良く、特に800~30,000 cpsのものが好ましい。

300 cps未満の粘度に低粘度(低分子量)の場合には、その水溶性共重合体を有効成分とする低力増強剤は低力増強効果が劣り、また、100,000 cpsより大きい粘度に高粘度(高分子量)の場合には、

その水溶性共重合体が過度の膨張を起こして抄紙した紙の地合を乱すためこの水溶性共重合体を有効成分とする紙力増強剤は紙力低下等の悪影響をもたらす。

本発明に係わる上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を得る際のこの(a)成分の単量体の量は、0.5～10モル%が好ましい。これが0.5モル%より少ないとその水溶性共重合体のパルプへの定着力が不十分であり、また、10モル%より多いとカルバミル基を提供する(メタ)アクリルアミドの共重合比率が減少するだけでなく、この(a)成分のベンジル基による多量の離水基が存在することとなるためその水溶性共重合体とセルロース繊維との水素結合を阻害するので却って紙力を低下させることになる。

また、上記(b)成分の α 、 β -不飽和カルボン酸は、得られる水溶性共重合体を有効成分とする紙力増強剤中に存在するその共重合体等のカチオン部位あるいは抄紙品として多用されている硫酸アルミニウム(硫酸バンド)のアルミニウムイオンとイオン結合を形成するアニオン部位を提供するものであり、その使用量は0.2～5モル%が好ましく、0.2モル%より少ないとこのイオン結合を形成するには不十分であり、5モル%より多いと得られた水溶性共重合体を用いた紙力増強剤はパルプ、特に脱脂繊維状のパルプを分散させるパルプの歩留り等に悪影響を及ぼす傾向が見られ好ましくない。

α 、 β -不飽和カルボン酸の内、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸より α 、 β -不飽和ジカルボン酸が好ましく、その中でもイタコン酸が最も好ましい。

上記(a)、(b)、(c)を含有する単量体成分から得られる水溶性

共重合体を有効成分とする本発明の紙力増強剤は、パルプの水溶性分散液のパルプ乾固重量に対して、0.05～4重量%添加して使用される。その添加場所は、抄紙工程においてパルプが水に良く分散している状態である所であればいずれでも良い。抄紙時に公知のサイズ剤、紙力増強剤、離水性向上剤等を併用することは何ら支障ない。(作用)

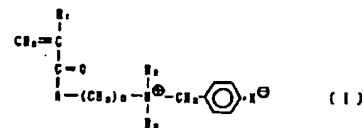
本発明に係わる水溶性共重合体はカチオン部位とアニオン部位の両方を持ち、そのカチオン部位が負に帯電しているパルプとの静電的イオン結合をすることにより、パルプへの定着力が優れ、また、その共重合体同士がそのカチオン部位とアニオン部位間のイオン結合により強く結合し、また、抄紙系に硫酸アルミニウムを用いた場合にはパルプに定着されるアルミニウムイオンとその水溶性共重合体のアニオン部位が結合し、さらには(メタ)アクリルアミド成分による排成置のカルバミル基のパルプのセルロース繊維との水素結合形成能力により紙力増強効果を示すと考えられる。この際、抄紙系に多量の電解質物質が存在すると、上記のイオン結合が妨げられ、このイオン結合によるその水溶性共重合体のパルプへの定着が妨げられるが、上記(a)成分の離水的なベンジル基がパルプのセルロース繊維の離水膜へ吸着し易くなるため、紙力増強効果が顕著されるものと考えられる。

この際、上記(b)成分として α 、 β -不飽和モノカルボン酸を用いなくて、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸を用いると、得られる水溶性共重合体同士におけるカチオン部位とのイオン結合や、硫酸アルミニウムを併用する場合にはアルミニウムイオンとのイオン結合が一層強固になり、また、2官能性の酸であるのでその水溶性共重合

体に占める共重合比率を少なくしても同じ数のアニオン部位を得ることができ、その少ない分だけ上記した水素結合形成能力のある(メタ)アクリルアミドの共重合比率を高めることができるので、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸を用いるよりも紙力増強効果が優れると考えられる。」と補正する。

2. 特許請求の範囲

1. (a) 下記一般式(1)で表される単量体0.5～10モル%



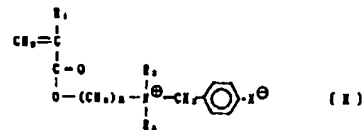
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1～2のアルキル基、 X^{\ominus} は陰性原子または基、 a は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表す。)

(b) α 、 β -不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -ジカルボン酸およびこれらの塩類からなる群の少なくとも1つの単量体0.2～5モル%

(c) アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミド85～99.9モル%

を含有する単量体成分から得られる水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

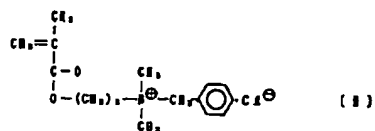
2. (a)の一般式(1)で表される単量体が下記一般式(2)で表される単量体である特許請求の範囲第1項記載の紙力増強剤。



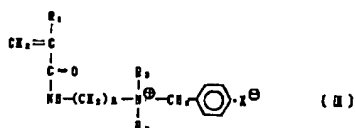
(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 および R_3 は各々炭素原子数1～2

のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表す。）

3. 一般式〔Ⅱ〕で表される単量体が下記化学式〔Ⅲ〕で表されることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の低力増強剤。

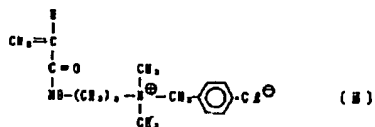


4. (a) の一般式〔Ⅰ〕で表される単量体が下記一般式〔Ⅳ〕で表される単量体である特許請求の範囲第1項記載の低力増強剤。



(式中、 R_1 はH または CH_3 、 R_2 および X^{\ominus} は各々炭素原子数1～2のアルキル基、 n は2、3または4の整数、 X^{\ominus} はアニオン性対イオンを表す。)

5. 一般式〔Ⅳ〕で表される単量体が下記化学式〔Ⅴ〕で表されることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の低力増強剤。



6. (b) の α 、 β -ジカルボン酸がイタコン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の低力増強剤。

Translator's Report/Comments

Your ref: C3152 JP63092800 Your order of (date): 20/12/2006

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages:

Page/para/line*	Comment
	Eight examples of the invention are described, and these are said to result in the production of Copolymer A (Example 1) and copolymers B to G (Examples 2 to 8), this giving in fact seven example copolymers. Subsequently the tables show eleven copolymers (A to K) as examples of the invention.

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) **Laid Open Patent Application Gazette (A)**

(11) Unexamined Patent Application Laid Open 63-92800

(51) Int. Cl.⁴ Recognition Office Handling

	Code	Number
D 21 H 3/38	101	7633-4L
//C 08 F 220/04	MLU	8620-4J
220/34	MMR	8620-4J
220/56	MNC	8620-4J
220/60	MNH	8620-4J
C 08 L 33/26	LJV	7167-4J

(43) Published 23rd April 1988

Request for Examination: Not yet requested

Number of Inventions: One

Number of Pages in the Japanese Text: Nine

(54) Title of the Invention: Paper strength reinforcing agents

(21) Application Number: 61-236266

(22) Date of Application: 6th October 1986

(72) Inventor: M. Ogawa

c/o Deikku Hercules K.K. Laboratories,
17-2 Yawata Kaigandori, Ichihara-shi,
Chiba-ken, Japan

(72) Inventor: M. Murata

c/o Deikku Hercules K.K. Laboratories,
17-2 Yawata Kaigandori, Ichihara-shi,
Chiba-ken, Japan

(72) Inventor: M. Narushima

c/o Deikku Hercules K.K. Laboratories,
17-2 Yawata Kaigandori, Ichihara-shi,
Chiba-ken, Japan

(71) Applicant: Deikku Hercules K.K.

7-20 Nihonbashi-3-chome, Chuo-ku, Tokyo-
to, Japan

(74) Agent: Patent Attorney K. Takahashi

SPECIFICATION

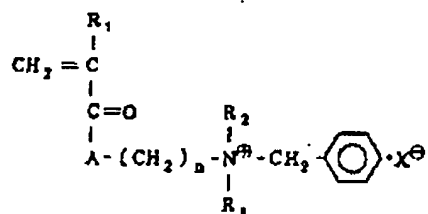
1. Title of the invention

Paper strength reinforcing agents

2. Scope of the Patent Claims

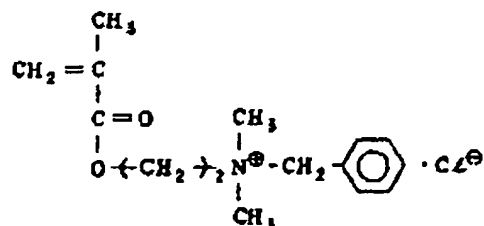
1. A paper strength reinforcing agent, characterized in that it has as effective component a water-soluble copolymer comprising the structural monomer components (a) from 0.5 to 10 mol% of monomer which can be represented by the general formula [I] indicated below, (b) from 0.2 to 5 mol% of α,β -unsaturated monocarboxylic acid and/or α,β -unsaturated dicarboxylic acid monomer or a salt thereof, and (c) from 85 to 99.3 mol% acrylamide and/or methacrylamide monomer.

General Formula [I]



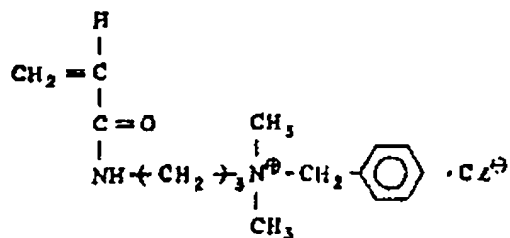
[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, A represents an oxygen atom or NH, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X^- represents an anionic counter ion.]

2. A paper strength reinforcing agent according to Claim 1, characterized in that the aforementioned monomer (a) is represented by the following formula:



3. A paper strength reinforcing agent according to

Claim 1, characterized in that the aforementioned monomer (a) is represented by the following formula:



4. A paper strength reinforcing agent according to Claim 1, characterized in that the aforementioned α, β -unsaturated dicarboxylic acid (b) is itaconic acid and/or a salt thereof.

3. Detailed Description of the Invention

Industrial Field of Application

The invention concerns paper strength reinforcing agents.

More precisely, the invention concerns paper strength reinforcing agents which have a superior paper strength reinforcing effect in papermaking systems where large amounts of electrolyte are present as in sea water for example.

Prior Art

The supply of forestry resources which are the raw materials for papermaking has become inadequate in recent years and the proportion of waste paper which is being used as a substitute has increased. Various types of paper strength reinforcing agent have been used to make up for the decline in paper strength which is caused by increasing the proportion of waste paper which is being used.

In particular, polyacrylamide-based polymers are widely used as dry paper strength reinforcing agents which raise the dry paper strength.

However, there are cases where large amounts of electrolyte are present in the water which is used for papermaking purposes due to the dissolution in the water of the various electrolytes which are included in

the waste paper, in the pulp raw material and the accumulation of the aforementioned electrolytes with the closing of the paper making process, and cases where water for industrial purposes which contains a large quantity of electrolytes, such a sea water or river water for example, must be used as the water for papermaking purposes, and there is a problem that in these cases it is difficult to realize the effect of the aforementioned polyacrylamide-based polymers and it is not possible to achieve a satisfactory paper strength reinforcing effect.

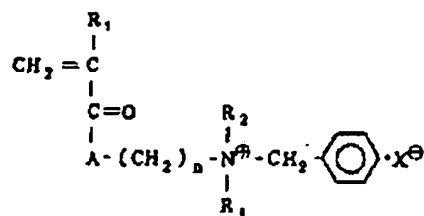
Problem to be Resolved by the Invention

The problem to be resolved by the invention is the provision of a paper strength reinforcing agent which has a superior paper strength reinforcing effect even in cases where a large amount of electrolyte is present in the making of paper and board.

Means of Resolving This Problem

The invention, as a means of resolving the aforementioned problem, provides a paper strength reinforcing agent which is characterized in that it has as effective component a water-soluble copolymer comprising the structural monomer components (a) from 0.5 to 10 mol% of monomer which can be represented by the general formula [I] indicated below, (b) from 0.2 to 5 mol% of α, β -unsaturated monocarboxylic acid and/or α, β -unsaturated dicarboxylic acid monomer or a salt thereof, and (c) from 85 to 99.3 mol% acrylamide and/or methacrylamide monomer.

General Formula [I]



[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each

individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, A represents an oxygen atom or NH, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X⁻ represents an anionic counter ion.]

The benzyl chloride quaternized forms of dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminopropyl acrylate, diethylaminoethyl acrylate, dimethylaminopropylmethacrylamide and dimethylaminopropylacrylamide can be cited as examples of the cationic monomer (a). From among these the benzyl chloride quaternized form of dimethylaminoethyl methacrylate or dimethylaminopropyl acrylate are especially desirable.

Examples of the anionic monomer (b) include α,β -unsaturated monocarboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid, α,β -unsaturated dicarboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and citraconic acid, and the sodium, potassium, and ammonium, for example, salts of these acids, but itaconic acid and its salts are the most effective. Of course, combinations of these can be used conjointly.

In addition to the three components indicated above, cationic monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate can be used conjointly with the (a) monomer which is a cationic monomer, and hydrophobic monomers such as styrene, acrylonitrile, ethyl acrylate and the like can be used as copolymer components in amounts such that they do not impede the water solubility of the polymer without having an adverse effect on the invention. The paper strength reinforcing agents of this invention can be synthesized by means of the polymerization reactions known in the past. That is to say, they can be obtained using an appropriate generally known chain transfer agent such as isopropyl alcohol, allyl alcohol, sodium allylsulphonate or sodium hypophosphite in an aqueous solution which contains the prescribed amounts of the aforementioned monomers (a), (b) and (c) and adding a

radical polymerization initiator such as ammonium persulphate, sodium persulphate or potassium persulphate at pH 3 to 6 at the start of the polymerization with a monomer concentration of from 5 to 30 wt%, or by adding a redox polymerization initiator in which these persulphates are combined with a reducing agent such as sodium bisulphite, and heating and stirring the mixture for from 1 to 10 hours at a temperature of from 35 to 95°C under an inert gas atmosphere.

The copolymers of this invention preferably have a viscosity in a 15 wt% solution of from 300 to 100,000 cps, and most desirably of from 800 to 30,000 cps (25°C, Brookfield viscosity).

In those cases where the where the viscosity is very low at less than 300 cps (where the molecular weight is low) the paper strength reinforcing effect is poor, and in those cases where the viscosity is very high at more than 100,000 cps (where the molecular weight is high) excessive coagulation occurs and the texture is disturbed and there is an adverse effect in that the paper strength is reduced.

The amount of cationic monomer (a) is preferably from 0.5 to 10 mol%. This is because with less than 0.5 mol% the strength of attachment to the pulp is inadequate and with more than 10 mol% not only is the amount of (meth)acrylamide which supplies the carbamoyl groups reduced but hydrogen bonding is also impeded since a large number of hydrophobic groups are present and as a result the paper strength is reduced.

The α,β -unsaturated carboxylic acid which is the anionic monomer (b) supplies anionic sites which form ionic bonds with the cationic parts or with the aluminium ions originating from the aluminium sulphate which is often used as a papermaking chemical. The amount of α,β -unsaturated carboxylic acid is preferably from 0.2 to 5 mol%, and less than 0.2 mol% is insufficient for the formation of ionic bonds and with

more than 5 mol% there is a trend toward an adverse effect on the dispersion of the pulp, and especially fine fibre-like pulp, and the yield, and this is undesirable.

The α,β -unsaturated dicarboxylic acids are preferable to the α,β -unsaturated monocarboxylic acids for the monomer (b), and itaconic acid is the most desirable from among the α,β -unsaturated dicarboxylic acids.

The paper strength reinforcing agents of this invention are used with the addition of from 0.05 to 4 wt% with respect to the pulp dry weight of the liquid aqueous dispersion of the pulp. The addition of the paper strength reinforcing agent can be made at any point in the papermaking process where the pulp is well dispersed in water. The known sizing agents, paper strength reinforcing agents, freeness improving agents and the like can also be used conjointly when papermaking.

Action

The paper strength reinforcing agents of this invention exhibit a superior paper strength reinforcing effect even in systems where large amounts of electrolytes and salts are present.

The important factors for a paper strength reinforcing agent to provide a satisfactory paper strength reinforcing effect include the strength of attachment to the pulp, the ionic bonding strength with the cationic sites and the anionic sites in the paper strength improving agent and the bonding strength of the anionic sites in the paper strength reinforcing agent which have bonded with aluminium ions in the papermaking system, and the extent of the carbamoyl structure which is related to the hydrogen bond formation capacity by which the paper strength reinforcing effect is achieved.

The attachment to the pulp is said to be due to electrostatic ionic bonds between the pulp which is

negatively charged and the cationic sites of the paper strength reinforcing agent which is a polymer electrolyte material. In systems which contain a large amount of electrolyte many other ions are also present and so satisfactory attachment to the pulp does not occur and as a result no paper strength reinforcing effect is achieved, but the paper strength reinforcing agents of this invention have hydrophobic benzyl groups in the monomer (a) from which the cationic parts are formed and it is thought that these benzyl group parts are readily adsorbed on the hydrophobic parts of the pulp and contribute towards an improvement of the attachment of the paper strength reinforcing agent to the pulp.

Furthermore, the α,β -unsaturated carboxylic acid monomer (b) provides anionic sites which form ionic bonds with aluminium ions. The α,β -unsaturated dicarboxylic acids are superior to the α,β -unsaturated monocarboxylic acids for the monomer (b), and it is thought that this is because the ionic bonds with the cationic functional groups between the said copolymer molecules or the ionic bonds with the aluminium ions which originate from the alum earth (aluminium sulphate) are strengthened, and the amount of anionic monomer which should be introduced into the said copolymer can be reduced when compared with the monocarboxylic acids as they are polyfunctional and as a result of this the amount of acrylamide which is thought to contribute to reinforcement can be increased.

Illustrative Examples

Illustrative examples of the paper strength reinforcing agents of this invention and examples of their use are described below, but the invention is not limited to just these examples. The term "%" used hereinafter signifies "wt%" in the absence of any indication to the contrary.

Example 1

De-ionized water (663.1 g), 243.2 g of 50% acrylamide aqueous solution, 19.16 g of an 80% aqueous solution of β -methacryloyloxyethyltrimethylbenzylammonium chloride, 4.68 g of itaconic acid, and 12.95 g of 2% sodium hypophosphite aqueous solution were introduced into a four-necked flask of 1 litre capacity which had been furnished with a stirrer, a thermometer, a reflux condenser and a nitrogen gas delivery tube and then, after adjusting to pH 4.0 with 15% sodium hydroxide aqueous solution, the temperature was raised to 60°C while delivering nitrogen gas, 4.11 g of 5% ammonium persulphate aqueous solution were added and a polymerization reaction was initiated. Subsequently, the temperature was maintained at 75°C for 3 hours and the polymerization reaction was completed.

The polymer obtained in this way was a transparent aqueous solution of involatile fraction 15.5%, Brookfield viscosity at 25°C, 7200 cps and pH 4.3. This is referred to hereinafter as Copolymer A.

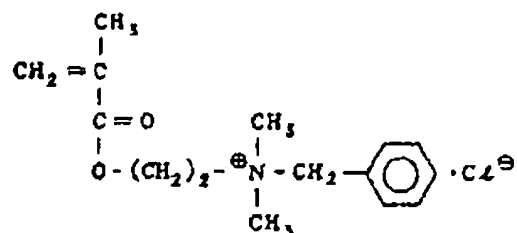
Examples 2 to 8

Polymerization reactions were carried out in the same way as in Example 1 with the structural monomer component formulations shown in Table 1 and aqueous copolymer solutions B to I were obtained. Moreover, the polymerizations were carried out with appropriate adjustment of the amount of chain transfer agent so as to obtain viscosities of the same order.

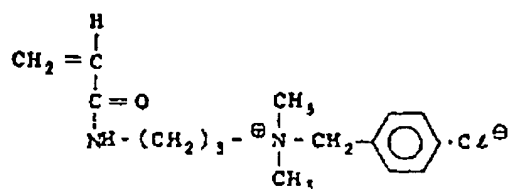
The properties of the copolymers obtained in the examples are shown in Table 1.

The monomers a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , b_3 , c_1 , c_2 , d_1 , d_2 and d_3 in Table 1 and Table 2 were as follows:

a_1 : β -methacryloyloxyethyltrimethylbenzylammonium chloride



a₂: 3-Acrylamidopropyldimethylbenzylammonium chloride



b₁: Itaconic acid

b₂: Maleic acid

b₃: Acrylic acid

c₁: Acrylamide

c₂: Methacrylamide

d₁: Dimethylaminoethyl methacrylate

d₂: d₁ which had been quaternized using CH₃Cl (β-methacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride)

d₃: Dimethylaminopropylacrylamide

Table 1

Copolymer No.	Structural Monomer Composition (mol%)			Properties		
	Monomer (a)	Monomer (b)	Monomer (c)	Monomer other than (a), (b) and (c)	Involatile Fraction (%)	Viscosity at 25°C (cps)
A	a ₁ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	-	15.5	7200
B	a ₁ 1	b ₁ 2	c ₁ 97	-	15.1	8600
C	a ₁ 5	b ₁ 2	c ₁ 93	-	15.3	7200
D	a ₁ 10	b ₁ 2	c ₁ 88	-	15.3	9100
E	a ₁ 3	b ₁ 1	c ₁ 76, c ₂ 20	-	15.1	7000
F	a ₁ 3	b ₁ 4	c ₁ 83, c ₂ 10	-	15.5	7400
G	a ₁ 3	b ₂ 2	c ₁ 95	-	15.3	7200
H	a ₂ 3	b ₁ 2	c ₁ 95	-	15.6	7400
I	a ₁ 3	b ₃ 4	c ₁ 93	-	15.1	7400
J	a ₁ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₁ 1	15.2	7600
K	a ₂ 4	b ₁ 2	c ₁ 93	d ₃ 1	15.4	7200

Comparative Examples 1 to 8

Polymerization reactions were carried out in the same way as in Example 1 with the structural monomer component formulations shown in Table 2 and aqueous copolymer solutions a to g were obtained. Again, the polymerizations were carried out with appropriate adjustment of the amount of chain transfer agent.

The properties of the copolymers obtained in the comparative examples are shown in Table 2.

Table 2

Copolymer No.	Structural Monomer Composition (mol%)			Properties		
	Monomer (a)	Monomer (b)	Monomer (c)	Monomer other than (a), (b) and (c)	Involatile Fraction (%)	Viscosity at 25°C (cps)
a	-	b ₁ 2	c ₁ 98	-	15.2	6800
b	a ₁ 20	b ₁ 2	c ₁ 78	-	15.2	7200
c	a ₁ 3	-	c ₁ 97	-	15.0	8400
d	a ₁ 3	b ₁ 8	c ₁ 79, c ₂ 10	-	15.8	7800
e	-	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₁ 3	15.0	7200
f	-	b ₁ 2	c ₁ 95	d ₂ 3	15.2	7500
g	-	b ₂ 2	c ₁ 95	d ₃ 3	15.4	7600

Example of Use 1

In order to clarify the effect of the paper strength reinforcing agents of this invention in a papermaking system which contains a large amount of electrolyte, using a mixture of town water/sea water = 8/2 (electrical conductivity 8200 μ Mho/cm, hardness 1300 ppm) as the papermaking water, 2.0% (with respect to the pulp dry weight, same hereinafter) of alum earth was added to a 2.5% liquid aqueous dispersion of corrugated paper waste of Canadian Standard Freeness (referred to hereinafter as CSF) 399 ml and then 1.0% each of the copolymers obtained in the examples or comparative examples was added individually. The pulp slurry was diluted to 0.33% and papermaking was carried out using hand apparatus produced by Noble and Wood (pH when making paper 5.0) and then it was dried in a drum drier at 110°C for 1.5 minutes and handmade paper (I) of weight 82 ± 2 g/m² and handmade paper (II) of weight 165 ± 3 g/m² were obtained. The handmade paper obtained was equilibrated for 24 hours under conditions of relative humidity 65% at 20°C and then the comparative bursting strength of the handmade paper (I), and the comparative compression strength and flat surface compression strength of the handmade paper (II) were measured. The results are shown in Table 3. Moreover, the measurement of the properties in the examples of use were carried out using the methods indicated below.

Comparative Bursting Strength: JIS P-8112

Comparative Compression Strength: JIS P-8126

Comparative Flat Surface Compression Strength:

The measurement was made in accordance with Japan Tappi Paper Pulp Test Methods Nos. 29-78 "Flat surface compression strength test method of corrugated media for corrugated paper purposes" after equilibration for 24 hours in a constant temperature, constant humidity chamber at relative humidity 65% and temperature 20°C after corrugation.

Tear length: JIS P-8113

Table 3

Copolymer No.		Comparative Bursting Strength	Comparative Compression Strength	Comparative Flat Surface Compression Strength
This Invention	A	3.97	22.9	17.1
	B	3.85	22.1	16.8
	C	3.88	22.9	16.9
	D	3.84	22.1	17.0
	E	3.71	22.8	16.8
	F	4.01	23.9	16.8
	G	3.75	22.4	16.9
	H	3.85	22.6	17.1
	I	3.60	21.1	16.2
	J	3.83	22.5	16.9
	K	3.80	22.2	17.0
Comparative Examples	a	3.44	18.8	15.5
	b	3.56	18.9	15.8
	c	3.31	20.9	15.9
	d	3.59	21.2	15.7
	e	3.43	20.3	14.5
	f	3.41	19.9	15.8
	g	3.48	20.2	15.5
None Added		2.92	18.3	13.4

It is clear from Table 3 that the paper strength reinforcing agents of this invention have a superior paper strength reinforcing effect in a system which contains a large amount of electrolyte.

Example of Use 2

Town water which contained various salts (Note 1) was prepared as water for papermaking purposes and paper was made using this water with the same procedure as in Example of Use 1 using corrugated paper waste of CSF 383 ml and measurements were made in order to clarify the effect of the paper strength reinforcing agents of this invention in a system with a closed papermaking process which contained a large amount of electrolyte. The results are shown in Table 4. As is clear from this table, the paper strength reinforcing agents of this invention had a superior paper strength

reinforcing effect even in a papermaking system in which large amounts of salts had accumulated.

Note 1: Salt containing town water:

This comprised water where the salts indicated below were included in 10 litres of town water.

Na ₂ SO ₄	6.8 g
CaCl ₂	5.0 g
MgCl ₂	1.7 g
K ₂ SO ₄	0.6 g

Electrical Conductivity 1900 μ Mho/cm, hardness 630 ppm

Table 4

Copolymer No.		Comparative Bursting Strength	Comparative Compression Strength	Comparative Flat Surface Compression Strength
This Invention	A	3.77	23.3	16.6
	B	3.70	23.9	16.5
	C	3.74	23.9	16.3
	D	3.72	23.2	16.4
	E	3.65	22.8	16.9
	F	4.70	22.7	16.5
	G	3.69	22.7	16.4
	H	3.75	23.1	16.7
	I	3.48	22.5	16.0
	J	3.72	23.1	16.2
	K	3.73	23.5	16.4
Comparative Examples	a	3.20	21.9	14.8
	b	2.93	21.5	14.9
	c	3.25	21.6	15.4
	d	3.12	21.8	15.3
	e	3.43	22.4	15.8
	f	3.38	22.3	15.7
	g	3.41	22.0	15.5
None Added		2.49	18.0	12.4

Example of Use 3

In order to clarify the effect of the paper strength reinforcing agents of this invention in a papermaking system in which Ryuso unbleached Kraft pulp is used, 0.3% of alum earth and 0.4% of each of the copolymers obtained in the examples and comparative

examples individually were added to a liquid 2.5% aqueous dispersion (slurry pH 10.5, electrical conductivity 820 $\mu\text{Mho/cm}$) of Ryuso unbleached Kraft pulp of CSF 532 ml. This pulp slurry was diluted to 0.33% and papermaking was carried out using hand apparatus produced by Noble and Wood (pH when making paper 8.0) and then it was dried in a drum drier at 110°C for 1.5 minutes and handmade paper (I) of weight $75 \pm 2 \text{ g/m}^2$ and handmade paper (II) of weight $150 \pm 2 \text{ g/m}^2$ were obtained.

The handmade paper obtained was equilibrated for 24 hours under conditions of relative humidity 65% at 20°C and then the tear length of the handmade paper (I) and the comparative compression strength of the handmade paper (II) were measured. The results are shown in Table 5. As is clear from this table, the paper strength reinforcing agents of this invention also had a superior paper strength reinforcing effect even with Ryuso unbleached Kraft pulp which contained a large amount of lignin-sodium etc.

Table 5

Copolymer No.		Tear Length (km)	Comparative Compression Strength
This Invention	A	8.23	23.7
	B	8.14	23.2
	C	8.25	24.1
	D	8.11	24.2
	E	8.22	23.4
	F	8.06	24.4
	G	8.10	23.2
	H	8.15	23.7
	I	8.02	23.1
	J	8.18	23.9
	K	8.22	24.0
Comparative Examples	a	7.99	23.0
	b	8.02	22.7
	c	7.97	22.4
	d	8.00	22.8
	e	7.99	22.6
	f	7.98	22.5
	g	7.96	22.7
None Added		7.93	22.0

Example of Use 4

In order to clarify the effect of the paper strength reinforcing agents of this invention on plasterboard base paper, 1.0% of saponified rosin size (PFP produced by the Dick Hercules Co.) and 2.5% of alum earth were added to a 2.5% aqueous liquid dispersion obtained using pulp (Note 2) procured from the Plasterboard Base Paper Manufacturing Co. and then 0.3% of each of the copolymers obtained in the examples and comparative examples was added respectively.

The pulp slurry was diluted to 0.33% and papermaking was carried out using hand apparatus produced by Noble and Wood (pH when making paper 5.5) and then it was dried in a drum drier at 110°C for 1.5 minutes and handmade paper of weight $160 \pm 2 \text{ g/m}^2$ was obtained. The handmade paper so obtained was equilibrated for 24 hours under conditions of relative humidity 65% at 20°C and then the tear length and the comparative bursting strength were measured. The results are shown in Table 6.

As is clear from this table, the paper strength reinforcing agents of this invention also have a superior paper strength reinforcing effect in the case of plasterboard base paper.

(Note 2): The pulp comprised a mixture of old newspaper paper and old magazine paper (CFS 160 ml) and the analysis values for this pulp slurry were as indicated below.

pH	6.6
Electrical conductivity	770 $\mu\text{Mho/cm}$
Total hardness	430 ppm
Total acidity	25 ppm
Total alkalinity	290 ppm
Sulphate ion	510 ppm
Chlorine ion	27 ppm
Sodium ion	64 ppm
Calcium ion	130 ppm
Potassium ion	22 ppm

Table 6

Copolymer No.		Tear Length (km)	Comparative Bursting Strength
This Invention	A	2.90	1.58
	B	2.92	1.52
	C	2.96	1.61
	D	2.85	1.55
	E	2.82	1.57
	F	2.87	1.65
	G	2.84	1.55
	H	2.89	1.57
	I	2.80	1.54
	J	2.86	1.57
	K	2.90	1.58
Comparative Examples	a	2.55	1.39
	b	2.60	1.42
	c	2.65	1.43
	d	2.68	1.45
	e	2.72	1.48
	f	2.68	1.46
	g	2.69	1.47
None Added		2.47	1.23

Example of Use 5

In order to clarify the effect of the paper strength reinforcing agents of this invention in an actual system where the papermaking process was a closed system, 1.0% of alum earth was added a 2.5% liquid aqueous dispersion obtained using pulp (Note 3) procured from a paper manufacturing company in the suburbs of the city which used a closed system and then 0.4% of each of the copolymers obtained in the examples and comparative examples was added respectively. The pulp slurry was diluted to 0.33% and papermaking was carried out using hand apparatus produced by Noble and Wood (pH when making paper 4.5) and then it was dried in a drum drier at 110°C for 1.5 minutes and handmade paper (I) of weight $80 \pm 2 \text{ g/m}^2$ and handmade paper (II) of weight $160 \pm 2 \text{ g/m}^2$ was obtained. The handmade paper so obtained was equilibrated for 24 hours under conditions of relative humidity 65% at 20°C and then

the comparative bursting strength of the handmade paper (I) and the comparative compression strength of the handmade paper (II) were measured. The results are shown in Table 7.

As is clear from this table, the paper strength reinforcing agents of this invention also had a superior paper strength reinforcing effect when pulp which contains a large amount of electrolytes as used by paper manufacturing companies is being used.

(Note 3): The pulp comprised corrugated paper waste (CFS 416 ml) and the analysis values for this pulp slurry were as indicated below.

pH	4.4
Electrical conductivity	3340 μ Mho/cm
Total hardness	1250 ppm
Total acidity	555 ppm
Total alkalinity	0 ppm
Sulphate ion	440 ppm
Chlorine ion	38 ppm
Sodium ion	42 ppm
Calcium ion	68 ppm

Table 7

Copolymer No.		Comparative Bursting Strength	Comparative Compression Strength
This Invention	A	2.66	18.8
	B	2.60	18.5
	C	2.65	19.0
	D	2.63	18.4
	E	2.65	18.9
	F	2.68	19.2
	G	2.62	18.5
	H	2.65	18.8
	I	2.60	18.3
	J	2.67	18.7
	K	2.64	18.5
Comparative Examples	a	2.40	15.5
	b	2.44	16.0
	c	2.50	17.2
	d	2.52	17.4
	e	2.53	17.9
	f	2.50	17.5
	g	2.52	17.6
None Added		2.37	14.7

Effect of the Invention

The paper strength reinforcing agents of this invention can provide a superior paper strength reinforcing effect in papermaking systems in which large amounts of electrolyte are included.

Agent: Patent Attorney K. Takahashi

At this point in the Japanese text there is included a procedural amendment by the applicant, dated 17th December 1986, correcting three typographic errors in the original Japanese text, and these corrections have been incorporated un-remarked into this translation.

[Type of Announcement]

Disclosure of an amendment in accordance with Article
17-2 of the Patent Law

[Class Division]

Class 3 Division 5

[Date of Publication]

20th September 1994

[Laid Open Number]

Japanese Unexamined Patent Application Laid Open
63-92800

[Date Laid Open]

23rd April 1988

[Document Number]

Laid Open Patent Application Gazette 63-928

[Application Number]

Patent Application 61-236266

International Classification⁵⁾

D21H 17/37

//C08F 220/06 MLV 7242-4J

220/36 MMR 7242-4J

220/56 MNC 7242-4J

220/60 MNH 7242-4J

C08L 33/26 LJV 7921-4J

[F1]

D21H 3/38 101 7199-3B

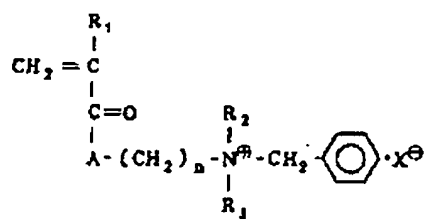
There follows on the four supplementary pages an amended version of the Scope of the Patent Claims and of the text from line 8 on page 3 to line 15 on page 11 of the Japanese text. It is noted that the name of the applicant name has been changed to the Japan P.M.C. Co. Ltd.

[Amended Claims]

Scope of the Patent Claims

1. A paper strength reinforcing agent, characterized in that it has as effective component a water-soluble copolymer obtained from monomer components which include (a) from 0.5 to 10 mol% of monomer which can be represented by the general formula [I] indicated below, (b) from 0.2 to 5 mol% of at least one monomer from among the α,β -unsaturated monocarboxylic acids, α,β -unsaturated dicarboxylic acids and their salts, and (c) from 85 to 99.3 mol% acrylamide and/or methacrylamide monomer.

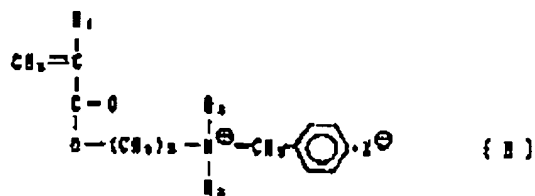
General Formula [I]



[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, A represents an oxygen atom or NH, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X^- represents an anionic counter ion.]

2. A paper strength reinforcing agent according to Claim 1, characterized in that the monomer which is represented by general formula [I] of (a) is a monomer which can be represented by the general formula [II] indicated below.

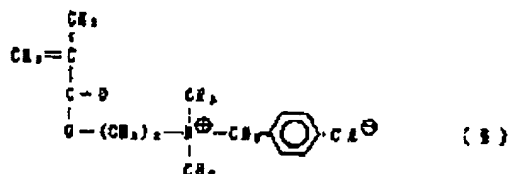
General Formula [II]



[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each individually represent an alkyl group which has one or

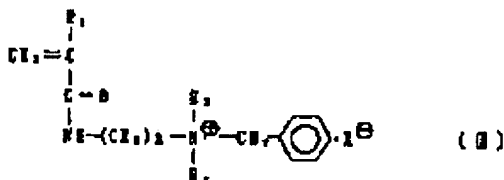
two carbon atoms, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X⁻ represents an anionic counter ion.]

3. A paper strength reinforcing agent according to Claim 2, characterized in that the monomer represented by general formula [II] is represented by the chemical formula [iii] indicated below.



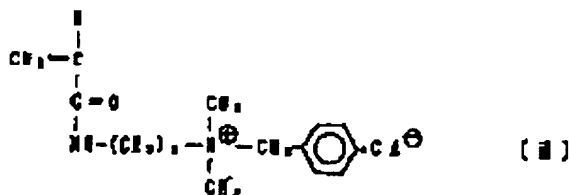
4. A paper strength reinforcing agent according to Claim 1, characterized in that the monomer which is represented by general formula [I] of (a) is a monomer which can be represented by the general formula [III] indicated below.

General Formula [III]



[In this formula R₁ represents H or CH₃, R₂ and R₃ each individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X⁻ represents an anionic counter ion.]

5. A paper strength reinforcing agent according to Claim 4, characterized in that the monomer represented by general formula [III] is represented by the chemical formula [iii] indicated below.



6. A paper strength reinforcing agent, according to

any of Claims 1 to 5, characterized in that the aforementioned α,β -unsaturated dicarboxylic acid of (b) is itaconic acid.

[Amended Text]

The invention concerns paper strength reinforcing agents which have a superior paper strength reinforcing effect for papermaking systems in which a large amount of electrolyte is present.

Prior Art

The supply of forestry resources which are the raw materials for papermaking has become inadequate in recent years and the proportion of waste paper which is being used as a substitute has increased. When waste paper is used in the raw material for papermaking in this way, various electrolytes are dissolved out into the papermaking water and, with the closing of the papermaking process, the water for papermaking purposes is being used continuously and, as a result, the electrolytes gradually accumulate and large amounts of electrolyte are included in the water for papermaking purposes.

Furthermore, there are cases where sea water and river water and industrial water which contain large amounts of electrolytes must be used as water for papermaking purposes.

Problems to be Resolved by the Invention

However, when papermaking is carried out using water which contains a large amount of electrolyte of this type there is a problem in that a satisfactory paper strength reinforcing effect is not obtained in those cases where a paper strength reinforcing agent which contains a polyacrylamide-based polymer of the type widely used in general as the effective component of a dry paper strength reinforcing agent which increases the dry paper strength has been used.

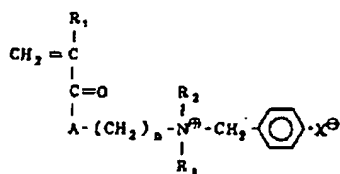
The aim of the present invention is to provide paper strength reinforcing agents which exhibit a superior paper strength reinforcing effect even in

papermaking systems in which water which contains a large amount of electrolyte is used.

Means of Resolving These Problems

In order to resolve the abovementioned problems, the present invention provides a paper strength reinforcing agent which is characterized in that it has as effective component a water-soluble copolymer obtained from monomer components which include (a) from 0.5 to 10 mol% of monomer which can be represented by the general formula [I] indicated below, (b) from 0.2 to 5 mol% of at least one monomer from among the α,β -unsaturated monocarboxylic acids, α,β -unsaturated dicarboxylic acids and their salts, and (c) from 85 to 99.3 mol% acrylamide and/or methacrylamide monomer.

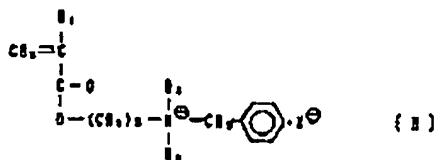
General Formula [I]



[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, A represents an oxygen atom or NH, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X^\ominus represents an anionic counter ion.]

Furthermore, there is provided a paper strength reinforcing agent where the abovementioned monomer of general formula [I] of (a) is a monomer which can be represented by the general formula [II] indicated below. At this time the monomer represented by the chemical formula (ii) indicated below is preferred.

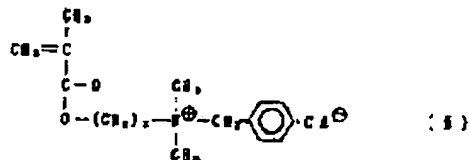
General Formula [II]



[In this formula R_1 represents H or CH_3 , R_2 and R_3 each individually represent an alkyl group which has one or

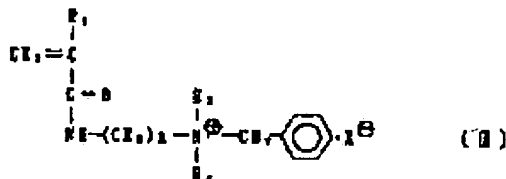
two carbon atoms, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X⁻ represents an anionic counter ion.]

Chemical Formula (ii)



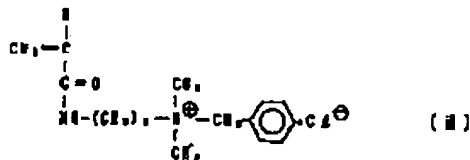
Furthermore, there is provided a paper strength reinforcing agent where the abovementioned monomer of general formula [I] of (a) is a monomer which can be represented by the general formula [III] indicated below. At this time the monomer represented by the chemical formula (iii) indicated below is preferred.

General Formula [III]



[In this formula R₁ represents H or CH₃, R₂ and R₃ each individually represent an alkyl group which has one or two carbon atoms, n is an integer of value 2, 3 or 4, and X⁻ represents an anionic counter ion.]

Chemical Formula (iii)



Furthermore, in the cases indicated above the abovementioned α,β-unsaturated dicarboxylic acid of (b) is preferably itaconic acid.

The invention is described in detail below.

The paper strength reinforcing agents of this invention have as the effective component a water-soluble copolymer which has been obtained from monomer

components which include the abovementioned (a), (b) and (c) components.

The monomers which can be represented by the abovementioned general formula [I] of the abovementioned (a) component are cationic monomers, but they can be divided into the ester-based monomers of the abovementioned general formula [II] and the amide-based monomers of the abovementioned general formula [III].

The benzyl chloride quaternized forms of dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminopropyl acrylate and diethylaminoethyl acrylate can be cited as actual substances which can be represented by the abovementioned general formula [II]. From among these the benzyl chloride quaternized form of dimethylaminoethyl methacrylate which is represented by the abovementioned chemical formula (ii) is preferred.

Furthermore, the benzyl chloride quaternized forms of dimethylaminopropylmethacrylamide and dimethylaminopropylacrylamide can be cited as actual substances which can be represented by the abovementioned general formula [III]. From among these, the benzyl chloride quaternized form of dimethylaminopropylacrylamide which can be represented by the abovementioned chemical formula [iii] is preferred.

The abovementioned compound (b) is an anionic monomer, and examples include α,β -unsaturated monocarboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid, α,β -unsaturated dicarboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and citraconic acid, and the sodium, potassium and ammonium salts of these acids, but from among these itaconic acid and its salts have the best effect. Of course, combinations of these can be used conjointly. From among these, at least one monomer from the group comprising the α,β -unsaturated monocarboxylic acids, the α,β -unsaturated dicarboxylic acids, and their salts, can be used ultimately as the anionic monomer.

In addition to (a) and (b) indicated above, the acrylamide and/or methacrylamide of (c) indicated above is used as a copolymer component, and in addition to these three components cationic monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate can be used conjointly with the (a) component, and in addition to these hydrophobic monomers such as styrene, acrylonitrile, ethyl acrylate and the like can be used as copolymer components in suitable amounts such that they do not impede the water solubility of the polymer which is obtained from these components.

To produce a water-soluble copolymer which can be obtained from monomer components which include (a), (b) and (c) as described above, an appropriate generally known chain transfer agent such as isopropyl alcohol, allyl alcohol, sodium allylsulphonate or sodium hypophosphite in an aqueous solution which contains these monomers and the other monomers mentioned above, as required, is used, and a radical polymerization initiator such as ammonium persulphate, sodium persulphate or potassium persulphate, or a redox polymerization initiator in which these persulphates are combined with a reducing agent such as sodium bisulphite, is added at pH 3 to 6 at the start of the polymerization with a monomer concentration of from 5 to 30 wt%, and the mixture is heated and stirred for from 1 to 10 hours at a temperature of from 35 to 95°C under an inert gas atmosphere.

The water-soluble copolymers obtained in this way preferably have a viscosity in a 15 wt% solution of from 300 to 100,000 cps, and most desirably of from 800 to 30,000 cps (25°C, Brookfield viscosity).

In those cases where the viscosity is very low at less than 300 cps (where the molecular weight is low) a paper strength reinforcing agent in which this water soluble copolymer forms the effective component has a poor paper strength reinforcing effect, and in those cases where the viscosity is very high at more than 100,000 cps (where the molecular weight is high)

excessive coagulation of the water-soluble copolymer occurs and the texture is disturbed and a paper strength reinforcing agent in which this water-soluble copolymer forms the effective component has an adverse effect such as reducing the paper strength.

The amount of cationic monomer (a) when a water-soluble copolymer obtained from monomer components which include the abovementioned components (a), (b) and (c) is obtained in accordance with the present invention is preferably from 0.5 to 10 mol%. This is because with less than 0.5 mol% the strength of attachment of the water-soluble copolymer to the pulp is inadequate and with more than 10 mol% not only is the amount of (meth)acrylamide which supplies the carbamoyl groups reduced but the hydrogen bonding between the water-soluble copolymer and the cellulose fibres is also impeded since a large number of hydrophobic groups due to the benzyl groups of the (a) component are present, and as a result the paper strength is reduced.

Furthermore, the abovementioned α,β -unsaturated carboxylic acid component (b) supplies the anionic sites which form ionic bonds with the cationic parts of the copolymer which is present in the paper strength reinforcing agent which has the water-soluble copolymer which has been obtained as the effective component or with the aluminium ions of the aluminium sulphate (alum earth) which is often used as a papermaking chemical, and the amount used is preferably from 0.2 to 5 mol%, and less than 0.2 mol% is insufficient for forming these ionic bonds and with more than 5 mol% the paper strength improving agent in which the water-soluble copolymer obtained is used tends to have an adverse effect on the dispersion of pulp, and especially that of fine fibre-like pulp, and on the yield of the pulp, and this is undesirable.

Among the α,β -unsaturated carboxylic acids, the α,β -unsaturated dicarboxylic acids are preferable to the α,β -unsaturated monocarboxylic acids, and itaconic

acid from among these acids is the most desirable.

The paper strength reinforcing agents of this invention which have a water-soluble copolymer obtained from monomer components which include the abovementioned (a), (b) and (c) components as the effective component are used with the addition of from 0.05 to 4 wt% with respect to the pulp dry weight of the aqueous liquid dispersion of the pulp. The addition can be made at any point in the papermaking process where the pulp is well dispersed in water. The known sizing agents, paper strength reinforcing agents, freeness improving agents and the like can also be used conjointly when papermaking.

Action

The water-soluble polymers of this invention have both cationic sites and anionic sites and it is thought that the paper strength reinforcing effect is shown since the strength of attachment on the pulp due to the electrostatic ionic bonding of the cationic sites with the negatively charged pulp is superior and, furthermore, the copolymer is strongly bonded together by ionic bonding between its cationic sites and anionic sites and, furthermore, when aluminium sulphate is used in the papermaking system the anionic sites of the water soluble copolymer bond with the aluminium ions which are attached to the pulp and, moreover, there is a capacity to form hydrogen bonds between the carbamoyl groups which are structures arising from the (meth)acrylamide component and the cellulose fibres of the pulp. If a large amount of electrolyte is present in the papermaking system at this time the abovementioned ionic bonding is impeded and the attachment of the water-soluble copolymer to the pulp with ionic bonding is impeded, but it is thought that a paper strength reinforcing effect is realized since the hydrophobic benzyl groups of the abovementioned (a) component are adsorbed readily on the hydrophobic parts of the cellulose fibres of the pulp.

If at this time an α,β -unsaturated dicarboxylic

acid is used for the abovementioned component (b) and no α,β -unsaturated monocarboxylic acid is used then the ionic bonds with the cationic sites in the water-soluble copolymer obtained and the ionic bonds with aluminium ions when aluminium sulphate is being used conjointly are stronger, and since they are difunctional acids the same number of anionic sites can be obtained with a smaller copolymer fraction in the water-soluble copolymer and it is possible to increase the copolymer fraction of (meth)acrylamide which has the hydrogen bond forming capacity described above by the extent of this reduction and so it is thought that the paper strength reinforcing effect is superior to that when an α,β -unsaturated monocarboxylic acid is used.